



## 저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위논문

# **High-performance Transistors based on Pristine Semiconducting Carbon Nanotubes**

순수 반도체성 탄소나노튜브를 이용한  
고성능 트랜지스터제작에 관한 연구

2012년 12월

서울대학교 대학원

물리·천문 학부

김 정 수

# High-performance Transistors based on Pristine Semiconducting Carbon Nanotubes

(순수 반도체성 탄소나노튜브를 이용한  
고성능 트랜지스터제작에 관한 연구)

지도 교수 홍 승 훈

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함  
2012년 12월

서울대학교 대학원  
물리·천문학부  
김 정 수

김정수의 이학석사 학위논문을 인준함  
2012년 12월

위 원 장	이	규	철	(인)
부위원장	홍	승	훈	(인)
위 원	김	기	훈	(인)

# **High-performance Transistors based on Pristine Semiconducting Carbon Nanotubes**

**Jeongsu Kim**

**Supervised by  
Professor Seunghun Hong**

*A Dissertation Submitted to the Faculty of  
Seoul National University  
in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
Master of Philosophy*

**December 2011**

**Department of Physics and Astronomy  
Graduate School  
Seoul National University**

# 국문 초록

탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)는 구조적 특이성으로 인해 우수한 전기적, 물리적 설질을 지니고 있어 차세대 소자의 핵심 재료로 주목 받고 있다. 하지만 우수한 특성에도 불구하고 대량생산 기술의 부재로 고성능 CNT 소자를 상용화 하는데 많은 어려움을 겪고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 CNT 소자제작에 대한 연구가 활발히 진행되었으며, 그 결과 "surface programmed assembly (SPA)"와 "density gradient ultracentrifugation (DGU)"등 소자 제작에 중요한 기술들이 개발되었다. 현재는 이 기술들을 이용하여 반도체성 탄소나노튜브(semiconducting carbon nanotube: sCNT) 기반 field effect transistor(FET)를 대량생산할 수 있는 수준에 도달하였다. 하지만 이 기술들을 이용한 소자제조공정은 계면활성제를 사용해야 한다는 문제점을 가지고 있다. 계면활성제는 CNT가 서로 Van der waals interaction에 의해 CNT bundle의 형성을 막는다는 장점을 가지고 있으나, CNT의 접촉저항을 증가시켜 CNT-FET의 성능을 저하시킨다. 따라서 CNT bundle과 계면활성제가 동시에 제거되어 있는 sCNT를 이용하여 소자를 대량 생산하는 기술은 CNT-FET 연구에 중요한 문제로 두각 되었다.

본 논문에서는 원심분리를 통해 계면활성제 없이 sCNT의 bundle을 성공적으로 제거하여 pristine sCNT 용액을 추출하였다. 그리고 추출된 CNT 용액에 계면활성제와 CNT bundle이 없음을 확인하기 위해 XPS와 AFM 분석을 하였다.

마지막으로 SPA method를 이용해 pristine sCNT-FET를 대량 제작하여 그 전기적 특성을 원심분리되지 않은 sCNT기반 FET와 비교하였다. 그 결과 pristine sCNT-FET의 on-off ratio, subthreshold swing 등 성능이 기존소자에 비해 개선됨을 확인하였다. 원심분리를 이용한 pristine sCNT 정제는 간편하고 다양한 분야에 적용 가능하기 때문에 CNT를 이용한 소자개발에 많은 도움이 될 것으로 보인다.

#### **키워드 :**

Semiconducting carbon nanotube, field effect transistor, centrifugation, bundle, subthreshold swing, on-off ratio, surfactant, XPS

**학번 :** 2011-20393

## Contents

국문 초록.....	1
Chapter 1. 서론.....	6
1.1 탄소나노튜브.....	7
1.2 Metal/CNT 접합면에서의 Schottky Barrier.....	12
1.3 “Surface Programmed Assembly” Method.....	14
1.4 원심분리법.....	16
1.5 탄소나노튜브 네트워크 기반 소자의 mobility.....	17
Chapter 2. Pristine sCNT기반 고성능 FET제작.....	19
2.1 서론.....	20
2.2 실험방법.....	22
2.2.1 원심분리를 이용한 pristine sCNT 추출.....	23
2.2.2 Pristin sCNT용액을 이용한 FET 제작.....	24
2.2.3 CNT-FET의 전기적 특성 측정.....	25
2.3 실험결과 및 토의.....	26
2.3.1 Pristine sCNT의 성분분석.....	27
2.3.2 Pristine sCNT기반 FET large scale assembly.....	30

2.3.3 Pristine sCNT-FET의 전기적 특성.....	32
<b>Chapter 3. 결론.....</b>	<b>35</b>
<b>Chapter 4. Reference.....</b>	<b>36</b>



# 본문 그림 목록

[그림 1.1] 탄소나노튜브의 구조.....	8
[그림 1.2] 그래핀의 energy dispersion relation.....	10
[그림 1.3] 그래핀의 reciprocal lattice와 $k \cdot C_h = 2\pi q$ 라인.....	11
[그림 1.4] Metal과 p-type CNT 접합면에서의 Schottky barrier.....	13
[그림 1.5] “Surface programmed assembly”의 개략도.....	15
[그림 2.1] 원심분리를 이용한 pristine sCNT 용액 추출.....	23
[그림 2.2] Pristine sCNT 용액의 성분분석.....	39
[그림 2.3] Pristine sCNT용액을 이용한 CNT-FET large scale assembly.....	31
[그림 2.4] Pristine sCNT-FET의 전기적 특성.....	34

## **Chapter 1.**

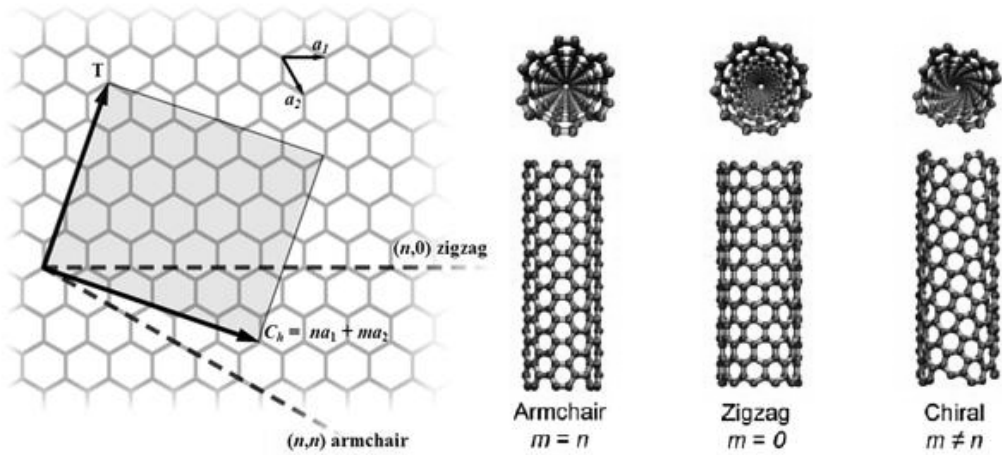
## **서론**

## 1.1 탄소나노튜브

탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)는 다이아몬드(diamond), 그래핀(graphene)과 같은 탄소 동소체이며, [그림 1.1]과 같이 그래핀 시트를 원기둥모양으로 말은 모양을 하고 있다 [1]. 그래핀 시트와 마찬가지로 CNT를 구성하는 탄소들은  $sp^2$  결합으로 강하게 결합되어 있다. 그래서 CNT는 지름과 길이비가 최대 1,000,000배에 달하는 특이한 구조를 가지면서도 물리적 강도가 우수하다. 또한 높은 열전도도, 높은 전기전도도, 탄도성 전달(ballistic transport), 강한 광학적 편광성 등 우수한 여러 가지 특성을 가지고 있다 [2]. 그래서 이러한 특성을 이용한 연구가 전자공학, 나노공학, 광학등 여러 분야에서 진행되고 활발히 있다.

CNT는 말려있는 그래핀시트의 개수에 따라 단일벽 탄소나노튜브 (single-wall carbon nanotube: swCNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube: mwCNT)로 구분되며, swCNT의 경우 지름이 0.5~2nm, mwCNT의 경우 지름이 10~100nm이다. 이중 swCNT는 전기적으로 반도체성 CNT(semiconducting carbon nanotube: sCNT)와 도체성 CNT(metallic carbon nanotube: mCNT)로 구분할 수 있으며 이러한 전기적 특징은 그래핀 시트가 말리는 방향에 의해서 결정된다.

[그림 1.1]에서 여러 종류의 swCNT와 swCNT의 특성에 영향을 주는 여러 변수를 확인할 수 있다. 벡터  $T$ 는 나노튜브의 방향을 나타내며 translational vector라고 한다. 또한 벡터  $C_h$ 는 그래핀시트가 말리는 방향을 나타내며 chiral vector라고 한다. 그래핀의 유닛벡터는  $a_1, a_2$ 으로 표기하며, 이때 chiral vector  $C_h$ 는



[그림1.1] 탄소나노튜브의 구조 [1].

다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m), (n, m \text{ are integer}, 0 \leq m \leq n) \quad (1.1)$$

Chiral vector가  $n=m$ 을 만족할 경우 armchair tube라고 하며,  $m=0$ 일 경우 zigzag tube라고 한다. 그 이외의 모든 튜브는 chiral tube라고 한다. 임의의  $(n, m)$  chiral vector에 대하여 튜브의 지름은 다음 식으로 주어진다.

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} = \frac{|\bar{\mathbf{C}}|}{\pi} \quad (1.2)$$

여기서  $a_{c-c} = 0.144nm \times \sqrt{3} = 0.249nm$  이고 그래핀시트의 lattice constant이다.

Chiral vector가 zigzag chiral vector와 이루는 각도  $\theta$  를 chiral angle이라 하며 다음과 같이 주어진다.

$$\cos \theta = \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h||a_1|} = \left( \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \right) \quad (1.3)$$

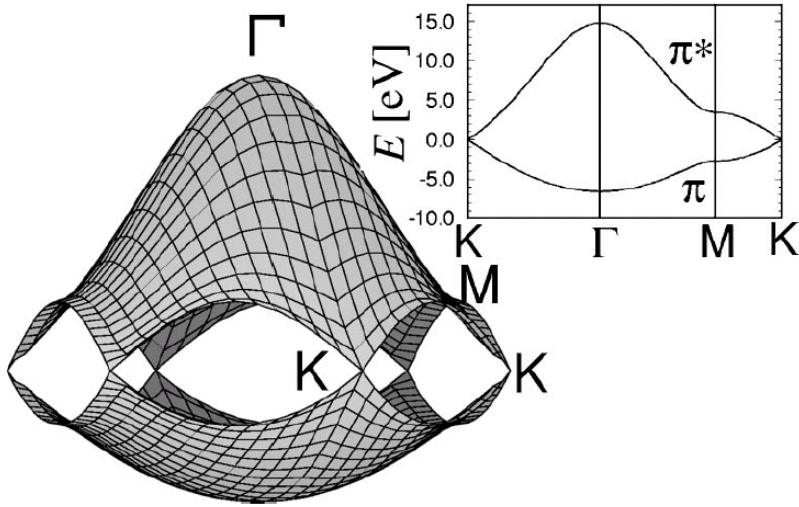
CNT의 전자 띠 구조는 그래핀의 전자 띠 구조를 계산하는 방법에 azimuthal periodic boundary condition을 추가하여 구할 수 있다. 우선 그래핀의 전자 띠 구조는 nearest neighbor tight binding approximation에 의해 식 (1.4) 같이 주어지며 [그림 1.2]와 같다 [4].

$$E(k) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{a_{c-c}k_y}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}a_{c-c}k_x}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{a_{c-c}k_y}{2}\right)} \quad (1.4)$$

여기서  $t$ 는 C-C bond의 tight binding overlap energy로 약 - 2.72eV이다. 탄소나노튜브의 전자 띠 구조를 구하기 위해서는 식 (1.4)에 식 (1.5)의 boundary condition을 추가하면 된다.

$$k \cdot C_h = k_x \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c-c} (n+m) + k_y \frac{a_{c-c}}{2} (n-m) = 2\pi q \quad (1.5)$$

여기서  $q$ 는 정수이다. 즉  $C_h$  방향으로 azimuthal symmetry를 추가한 형태이다(벡터  $T$ 를 축으로  $2\pi$ 만큼 회전할 경우 원래 구조로 돌아와야 한다). CNT의 전자 띠 구조가 Metallic하기 위해서는  $k \cdot C_h = 2\pi q$  라인과 band gap이 0인 지점 사이의 교차점이 있어야 한다. 식 (1.4)에서 전자 띠 구조가 0 band gap을 만드는 지점을 구해보면 식 (1.6)과 같이 6개의 지점이 있으며, 이는 그래핀 Brillouin zone의 꼭지점에 해당한다.



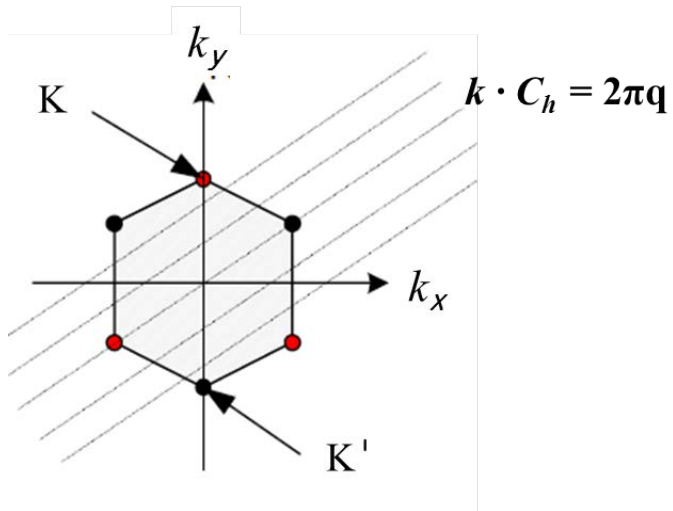
[그림 1.2] 그래핀의 전자 띠 구조 [5].

$$\left(0, \pm \frac{4\pi}{3a_{c-c}}\right), \left(\frac{2\sqrt{3}\pi}{3a_{c-c}}, \pm \frac{2\pi}{3a_{c-c}}\right), \left(-\frac{2\sqrt{3}\pi}{3a_{c-c}}, \pm \frac{2\pi}{3a_{c-c}}\right) \quad (1.6)$$

이 6개의 좌표를 식 (1.5)에 대입하면 다음 관계를 얻을 수 있다.

$$k \cdot C_h = 0 \cdot (n+m) + \frac{2\pi}{3}(n-m) = 2\pi q \quad \Rightarrow \quad (n-m) = 3q \quad (1.7)$$

즉 chiral vector  $(n, m)$ 이  $(n-m)=3q$  ( $q$ 는 정수) 일 경우 해당 CNT는 band gap이 없기 때문에 도체이다. 또한  $(n-m) \neq 3q$  일 경우 CNT는 반도체이다 [4].



[그림1.3] 그래핀의 Reciprocal lattice와  $k \cdot C_h = 2\pi q$ 라인 [3].

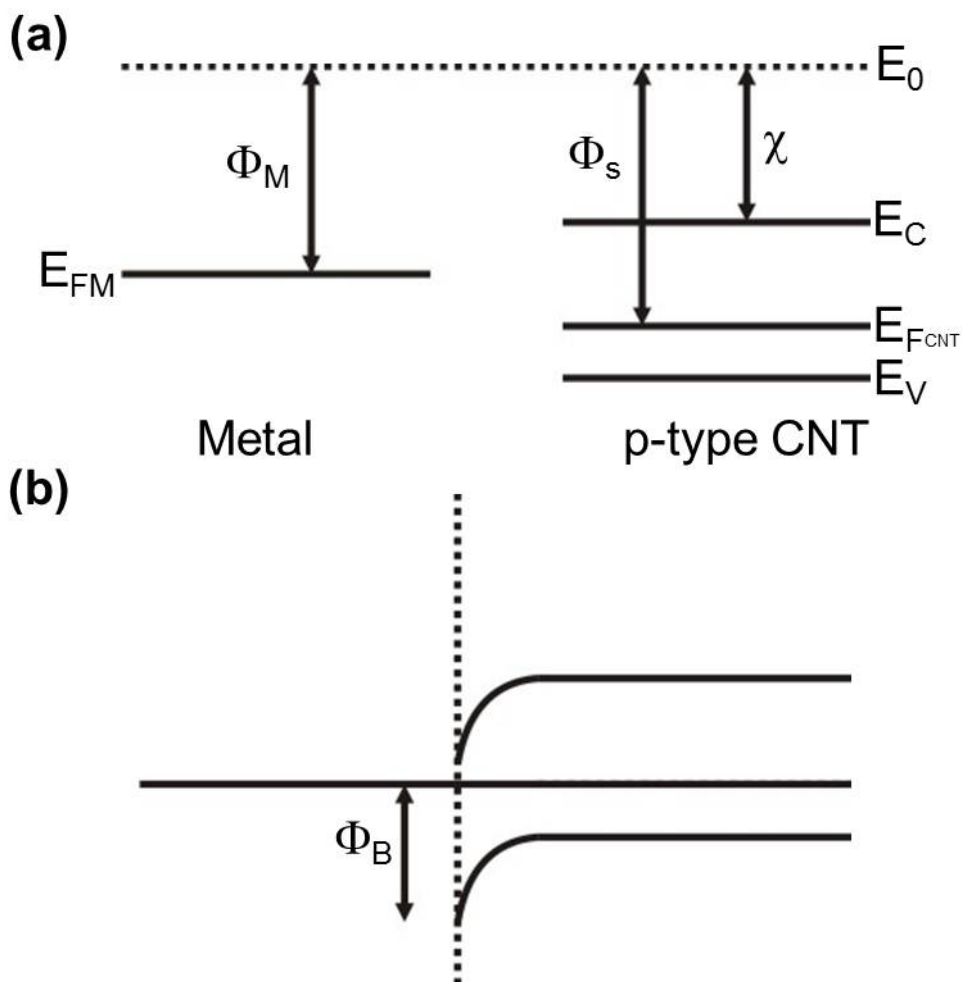
## 1.2 Metal/sCNT 접합 면에서의 Schottky Barrier

CNT를 이용하여 FET를 제작하는데 영향을 주는 중요한 변수는 sCNT와 금속 사이의 접합면에서 생기는 Schottky barrier가 어떻게 형성되느냐 이다. 일반적으로 공기 중에서 sCNT는 p-type이다. 이 sCNT가 자신의 Fermi level보다 높은 Fermi level을 가지는 금속과 접합면을 이룰 경우 sCNT에 존재하는 hole carrier는 금속으로 이동하게 된다. 이러한 전하의 이동은 sCNT와 금속 두 물체의 Fermi level이 같아질 때까지 진행된다. 금속으로 이동한 hole carrier는 금속의 접합면에 모이게 되고, Hole carrier가 이동하여 생긴 CNT 내부의 electron carrier는 sCNT의 접합면 주위에서 sCNT band structure를 휘게 한다[그림 1.4]. 이때 Schottky barrier의 높이( $\Phi_{SB}$ )는 다음과 같이 주어진다 [6 -7].

$$\Phi_{SB} = \chi + E_g - \Phi_M \quad (1.9)$$

여기서  $\chi$  는 CNT의 electron affinity,  $E_g$  는 CNT의 energy band gap,  $\Phi_m$  은 금속의 work function이다. 일반적으로 금속과 sCNT사이에 Schottky barrier를 만들어 주기 위해 사용하는 금속은 Au, Pd이다.



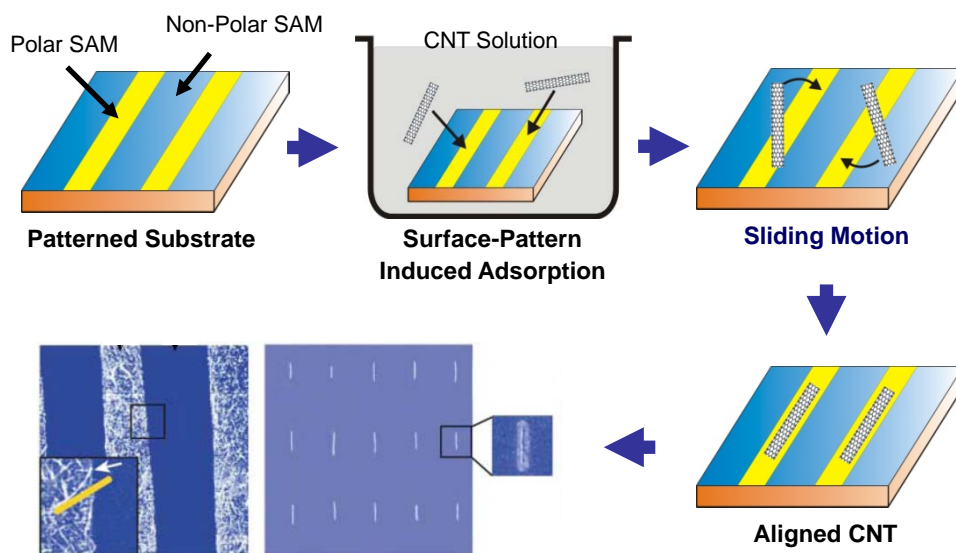


[그림1.4] Metal과 p-type CNT 접합면에서의 Schottky barrier. (a) MS접합이전의 metal과 p-type semiconducting CNT의 energy band diagram. (b) MS접합이후의 energy band diagram. 접합 이후 두 물체의 Fermi level은 동일해지고, Schottky barrier가 생긴다.

### 1.3 “Surface Programmed Assembly” Method

최근 실리콘(silicon) 소자의 한계를 극복하기 위해 나노선(nanowire: NW)기반 소자에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [8 - 9]. 대부분의 NW는 가루형태나 용액에 분산된 형태에서 소자제작에 이용되고 있는데, 소자의 대량생산을 위하여 이러한 형태로 가공되어 있는 NW를 한 가닥씩 집어내어 패터닝 할 경우 많은 시간과 비용이 소모된다[10].

이러한 문제점을 해결하기 위해 “surface programmed assembly (SPA)” method가 개발되었다 [11 - 12]. [그림 1.5]에 SPA method를 이용하여 CNT 네트워크를 패터닝 하는 방법을 볼 수 있으며 그 과정은 다음과 같다. 첫째, photolithography, e-beam lithography, Dip-pen Nanolithography, microcontact printing 공정 등을 이용하여 organic molecule을 substrate에 assembly한다. 이 과정을 통해 substrate는 polar영역과 non-polar영역으로 구분된다. 둘째, substrate를 CNT 용액 안에 담근다. 용액 안의 CNT는 polar한 영역에만 선택적으로 부착된다. SPA method의 장점은 대량생산이 가능하다는 점과 저온공정이 가능하다는 점(100℃ 이하), sliding kinetics에 의해 깔끔한 경계 면을 얻을 수 있다는 점이다. 본 논문에서는 이 method를 이용하여 성공적으로 CNT를 원하는 표면에 선택적으로 assembly하였다.



[그림 1.5] "Surface programmed assembly"의 개략도 [12].

## 1.4 원심분리법

원심분리법은 원심력을 이용하여 물질을 분리하는 방법으로, 이때 분리하려는 물질들은 액체나 기체 와 같은 유체로 이루어져 있거나 유체 안에 섞여있어야 되며 서로 밀도가 달라야 한다. 유체 안에 섞여있는 혼합물을 한 축으로 회전시켜주면 관성의 법칙에 의해 원심력이 생기는데 이 원심력은 다음과 같이 주어진다.

$$F_{\text{central}} = mr\omega^2 \quad (1.10)$$

여기서  $m$ 은 질량밀도이고,  $r$ 은 중심축으로부터 수직으로 벗어나 있는 거리,  $\omega$ 는 회전 각속도이다. 밀도가 가벼운 물체는 주변 유체가 주는 부력보다 원심력이 작기 때문에 위로 뜨게 되고, 밀도가 무거운 물체는 주변 유체가 주는 부력보다 원심력이 크기 때문에 아래로 가라 앉게 된다. 그 결과 혼합물은 밀도에 따라 층으로 갈라지게 되며, 이를 파이펫 이나 주사기를 이용하여 뽑아내서 원하는 물질을 분리할 수 있다. 얼마나 빠르게 원심분리가 되는지에 대한 단위로는 보통 RCF(relative centrifugal force)를 사용하며 1RCF는 1g(중력가속도)와 같다. 따라서 식 (1.11)와 같이 나타낼 수 있다.

$$RCF = r\omega^2/g \quad (1.11)$$

## 1.5 탄소나노튜브 네트워크 기반 소자의 Mobility

탄소나노튜브 네트워크를 이용한 소자제작은 대량생산이 가능하고, 균일한 성능의 소자를 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 탄소나노튜브 네트워크 기반 소자는 탄소나노튜브 한 가닥을 이용해 제작한 소자보다 몇몇 성능이 좋지 않게 측정됐다. 그 중 대표적인 특성으로는 mobility를 들 수 있다. Mobility는 charge carrier가 얼마나 빠르게 이동하는지를 나타내는 소자의 특성으로, mobility가 높을수록 더욱 빠르게 동작하는 소자를 제작할 수 있다. 알려져 있는 단일 탄소나노튜브 기반 소자의 mobility는 최대  $100,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이고, 일반적인 탄소나노튜브 네트워크 기반 소자의 mobility는  $100\sim 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이다 [2, 31, 46].

이러한 성능저하가 나타나는 원인으로는 크게 2가지가 있다. 첫 번째 원인은 탄소나노튜브 사이의 접촉면에서 발생하는 저항 때문이다. 접촉저항은 트랜지스터의 source와 drain사이의 전류를 제한하여 탄소나노튜브 네트워크의 mobility를 감소시킨다 [31]. 두 번째 원인은 트랜지스터 소자의 채널의 빈 공간 때문이다. 채널 내에 탄소나노튜브를 흡착 할 때, 탄소나노튜브가 너무 밀하게 흡착된다면 쉽게 metallic path가 형성되어 on-off ratio가 감소하기 때문에 on-off ratio가 우수한 탄소나노튜브 네트워크 기반 소자의 채널은 탄소나노튜브의 밀도가 낮아 빈 공간을 많이 가지고 있게 된다. 하지만 mobility를 계산할 때는 carrier가 흐르지 않는 빈 공간도 소자 채널의 폭으로 계산해야 하기 때문에 소자

의 mobility가 감소하게 된다.

최근에는 탄소나노튜브 네트워크 기반 소자의 mobility를 향상시키기 위해 폭이 좁은 채널을 여러 개 배열하는 기술이 개발 되었다. 이러한 구조를 가지는 소자는 채널 내부에 탄소나노튜브가 정렬되는 효과로 인해 채널에 빈 공간이 적고, 탄소나노튜브 사이의 접촉면적이 넓어 접촉저항이 감소하게 된다. 이렇게 제작된 소자의 mobility는 최대  $300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 기존 소자에 비해 높게 측정되었다 [45].

## **Chapter 2.**

### **Pristine sCNT기반 고성능 FET제작**

## 2.1 서론

탄소나노튜브(CNT)의 우수한 전기전도성과 안정성, 유연성 등으로 인해 CNT를 기반으로 한 전계효과 트랜지스터(field effect transistor: FET)는 큰 10년간 활발하게 연구되었다 [13 - 37]. 그 성과로 CNT-FET를 제작하는데 중요한 몇 가지 기술이 개발되었으며 대표적인 기술로 “surface programmed assembly (SPA)”, “density gradient ultracentrifugation (DGU)”, “filtration method”를 들 수 있다 [11 - 12, 38 - 39]. 이러한 기술들을 기반으로 계면활성제가 제거된 sCNT-FET를 대량생산할 수 있게 되었는데, 하지만 sCNT-FET 또한 on-off ratio, subthreshold swing 등에서 우수한 성능을 보이지 못하였다. 그 이유는 계면활성제가 제거된 sCNT가 용액 속에서 완전히 분산되지 않아 일부 CNT가 bundle을 이루게 되고, 이렇게 완전히 분산되지 않은 sCNT용액을 이용하여 FET소자를 만들 경우 CNT bundle이 FET소자에서 metallic path를 형성하기 때문이다. CNT bundle을 방지하기 위해 일반적으로 계면활성제를 제거하지 않고 소자 제작에 사용하는데 이 경우 또한 CNT표면을 둘러싸고 있는 계면활성제가 CNT-FET의 전기전도도를 낮추는 등 전기적 특성을 안 좋게 한다 [40 - 41].

본 연구에서 우리는 계면활성제성분이 없으면서 bundle이 제거된 순수 sCNT (pristine sCNT) 용액을 원심분리법으로 추출하였는데 성공하였으며, 이 pristine sCNT를 기반으로 on-off ratio, subthreshold swing 등이 우수한 고성능 FET를 대량생산하는 기술을 개발하였다. 추출된 pristine sCNT 용액이 계면활성제와

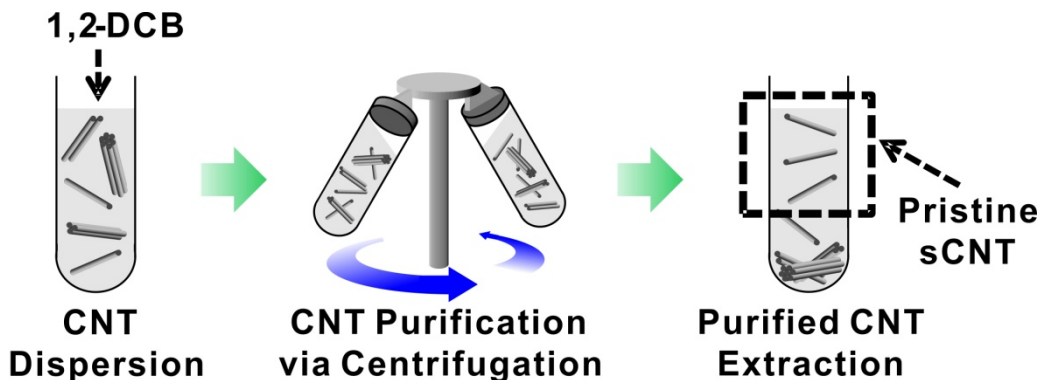


CNT bundle을 포함하고 있지 않음을 보이기 위해 XPS, AFM으로 용액의 성분을 분석하였으며, 계면활성제와 bundle이 존재하지 않음을 확인하였다. 또한 “surface programmed assembly”를 이용하여 pristine sCNT와 bundle이 제거되지 않은 sCNT를 기반으로 한 FET를 대량 제작하여 그 전기적 특성을 측정, 비교하였다. 그 결과 CNT bundle이 제거되지 않은 sCNT-FET의 경우 on-off ratio, subthreshold swing 등에서 좋지 않은 성능을 보이는 반면, 채널 내 CNT bundle이 제거된 pristine sCNT-FET의 경우 on-off ratio, subthreshold swing 등에서 우수한 성능을 보임을 확인하였다. 이러한 CNT추출 방법과 pristine sCNT-FET제작방법은 차세대 반도체, 센서 기술개발에 많은 도움을 줄 수 있을 거라 생각된다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 원심분리를 이용한 Pristine sCNT 추출

계면활성제를 포함하지 않은 sCNT용액으로 sCNT bundle을 분리하기 위해 고속으로 CNT를 원심분리하였으며, 실험방법은 다음[그림 2.1]과 같다. 첫째, 반도체성 99% CNT film(Nanointegris Inc.)을 *o*-dichlorobenzene(*o*-DCB)용액에 0.02mg/mL농도로 분산한다. 둘째, 분산된 CNT용액을 평균 원심가속도 400,000RCF에서 30분간 원심분리기(Hitachi, CS 120GXL)로 회전시킨다. 이때 원심분리튜브가 *o*-DCB 용액에 녹는 것을 방지하기 위해 테플론 재질로 만들어진 튜브를 사용하였다. 이 과정에서 bundle을 이루고 있는 CNT는 대부분 원심분리튜브 바닥에 모이게 된다. 마지막으로 원심분리된 용액의 윗부분에서 1/3 만 파이펫으로 추출하여 모은다. 이 과정에서 CNT용액 윗부분에서 bundle을 이루지 않고 분산되어 있는 pristine CNT가 추출된다.



[그림 2.1] 원심분리를 이용한 pristine sCNT 용액 추출.

### 2.2.2 Pristine sCNT 용액을 이용한 FET제작

Pristine CNT용액을 이용한 FET 제작방법은 기존 발표된 SPA method를 기반으로 하고 있다 [12, 42]. 첫째, SiO<sub>2</sub>두께가 100 nm 인 P-doped Si substrate에 photolithography를 이용하여 CNT 채널이 될 부분에 photoresist (AZ5214)가 남아있게 해준다. 이때 소자 1개의 채널은 폭이 2 $\mu$ m 인 나란한 10개의 line 패턴으로 이루어 진다. 둘째, PR이 패턴 된 Si substrate를 OTS 용액 (octadecyltrichlorosilane : anhydrous hexane = 1 : 500 v/v)에 6분간 담근다. 이때 실험실 환경은 온도 23 $^{\circ}$ C 습도 40% 로 유지하며, OTS assembly이후 Si substrate를 anhydrous hexane에 20초 이상 충분히 행군 후 acetone으로 린싱하여 PR을 제거한다. 셋째, 원심분리된 CNT 용액을 채널이 있는 부분에 파이펫을 이용하여 떨군 후 20시간 후 *o*-dichlorobenzene을 이용하여 린싱한다. 이는 일반적으로 CNT를 assembly하는데 걸리는 시간(1초~1분)에 비하여 매우 긴 시간인데 이 이유는 원심분리과정에서 CNT용액의 농도가 많이 줄기 때문이다. 마지막으로 photolithography와 thermal evaporator를 이용하여 CNT 채널 양끝에 electrode를 올린다. 여기서 electrode metal로는 Pd과 Au를 각각 10 nm, 15 nm씩 올려서 사용하였으며, 채널의 폭은 2  $\mu$ m 이다

### 2.2.3 CNT-FET의 전기적 특성측정

제작된 CNT-FET 의 전기적 특성은 semiconductor characterization system (Keithly, 4200-SCS)을 이용하여 측정하였다. 100nm 두께의 SiO<sub>2</sub> 박막을 gate insulator 로 사용하였으며 p-doping 된 Si 에 gate 전압을 가했다. Bottom-gate 전압( $V_g$ )은 -30~20 V 로 변화시켜줬다. 이때 source 와 drain 사이에 흐르는 전류의 변화를 측정하였다. On current 와 off current 는  $V_g$  에 걸리는 전압이 각각 -30V, 20V 일 때로 정의하였다.

## 2.3 실험결과 및 토의

### 2.3.1 Pristine sCNT의 성분분석

[그림 2.2-a]는 sCNT 용액의 농도에 따른 빛 흡수 스펙트럼이다. 용액의 농도를 절반씩 희석시키며 그 흡수율을 UV-vis spectrophotometer 로 측정하였다. 이 그래프에서 용액의 흡수 스펙트럼은 농도에 따라 감소함을 알 수 있다. 또한 400~600nm, 900~1,100nm 에서 흡수 스펙트럼의 peak 을 확인할 수 있다. 해당 peak 의 위치는 1.2~1.7nm 사이의 지름 값을 가지는 semiconducting CNT 의 S33 peak 과 S22 peak 의 위치에 해당되며 따라서 이 용액 속에 semiconducting CNT 가 분산되어 있음을 알 수 있다 [38]. 또한 semiconducting CNT peak 에서의 흡수율과 농도 사이의 관계를 알아낸다면 농도를 알지 못하는 CNT 용액의 농도를 흡수 스펙트럼을 통해 알아낼 수 있을 거라고 기대할 수 있다.

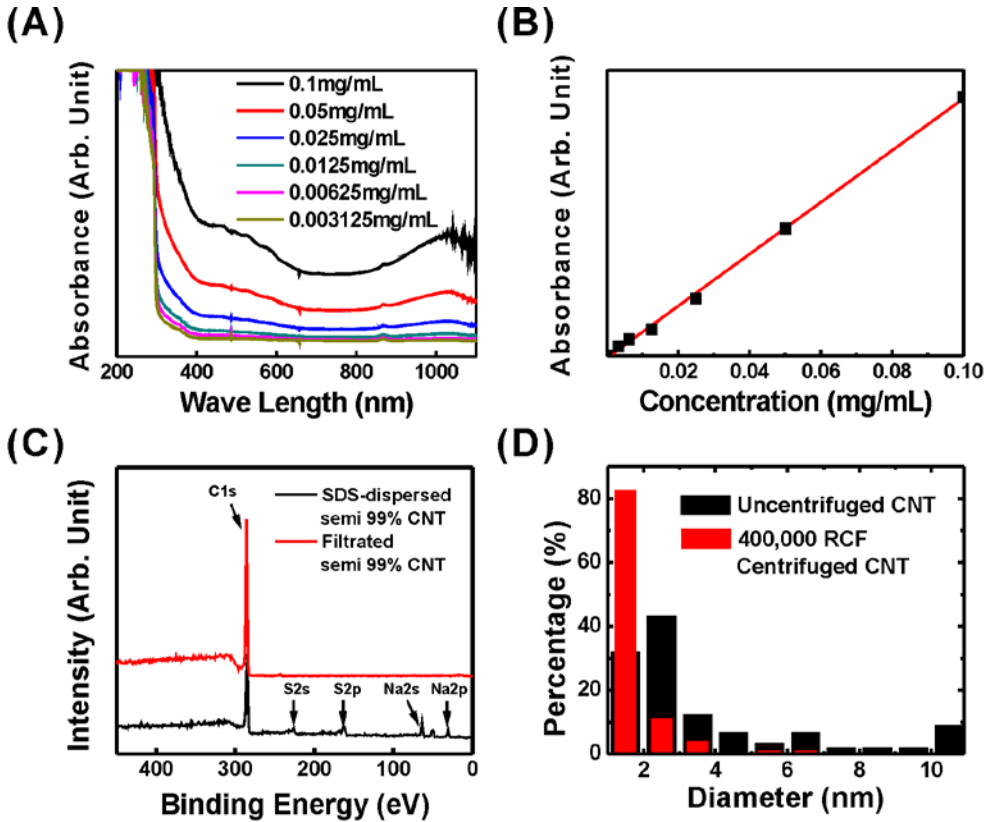
[그림 2.2-b]는 465nm 파장에서의 흡수율을 농도에 따라 표기하고, linear fitting 한 그래프이다. 그래프에서 농도에 따른 흡수율은 linear fitting 한 그래프와 잘 대응된다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 농도를 모르는 CNT 용액의 농도를 absorbance spectrum 을 통해 알아낼 수 있다. 측정결과 원심분리된 sCNT 용액의 농도는 0.002mg/mL 로 측정되었다.

[그림 2.2-c]는 filtration method 를 거친 sCNT(Nanointegris Inc.) film 의 XPS 데이터와 계면활성제를 포함한 sCNT(Nanointegris Inc.) film 의 XPS 데이터이다. XPS 측정용 film 을 만들기 위해 Filtration method 를 거친 sCNT 는 *o*-DCB 에 0.02mg/mL 농도로 분산하였으며, 계면활성제를 포함한 sCNT 는 DI water 에

0.02mg/mL 농도로 분산하였다. 그 후 각각 CNT 용액을 1 cm x 1 cm 의 Si substrate 에 20  $\mu$ L 씩 50 회 뿌리고 말리기를 반복하였다. Filtration 된 CNT film 의 제작과정은 150°C 로 유지된 hot plate 위에 Si substrate 를 놔두고 시행되었으며, 이는 *o*-DCB 용액이 상온에서 마르는데 걸리는 시간이 너무 오래 걸리기 때문에 이를 단축하기 위해서 이다. 각각의 CNT 용액의 농도는 0.2 mg/mL 로 유지되었다. 실험결과 filtration 된 CNT film 은 286eV 에서만 peak 이 강하게 보이는 반면, 계면활성제를 포함한 CNT film 은 30eV, 63eV, 169eV, 226eV 에서도 peak 을 확인할 수 있다. 공통으로 발견되는 286eV peak 의 경우 C1s peak 으로 이는 CNT 에서 온 peak 임을 알 수 있고, 계면활성제를 포함하고 있는 CNT film 에서만 발견되는 30eV, 63eV, 169eV, 226eV peak 의 경우 각각 Na2p, Na2s, S2p, S2s peak 에 해당하며, 이를 통해 계면활성제를 포함한 CNT film 은 S 성분과 Na 성분을 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 S 성분과 Na 성분은 film 제작과정에서 사용되는 화학약품 중에 S 의 경우 SDS 계면활성제에만, Na 의 경우 SDS 와 SC 계면활성제에만 존재하는 성분으로 filtration 과정을 거친 CNT film 에서 S 와 Na peak 이 검출되지 않았다는 점은 filtration 과정을 통해 계면활성제가 제거되었음을 의미한다.

[그림 2.2-d]는 원심분리된 CNT 용액과 원심분리되지 않은 CNT 용액속에 존재하는 CNT bundle 의 반지름 분포이다. 반지름 분포는 완성된 CNT-FET 채널 내 CNT 네트워크를 AFM 으로 분석하여 얻었다. 그래프를 보면 원심분리된 CNT 의 경우 대부분 지름이 2 nm 이하이고, 원심분리되지 않은 CNT 의 경우 약





[그림 2.2] Pristine sCNT 용액의 성분분석. (a) CNT용액의 농도와 파장길이에 따른 빛 흡수 스펙트럼 그래프. (b) CNT용액의 농도와 465nm 파장 길이의 빛 흡수율 그래프. (c) filtration된 CNT film과 filtration되지 않은 CNT film의 XPS 그래프. (d) 원심분리된 CNT와 원심분리되지 않은 CNT의 지름 분포 그래프

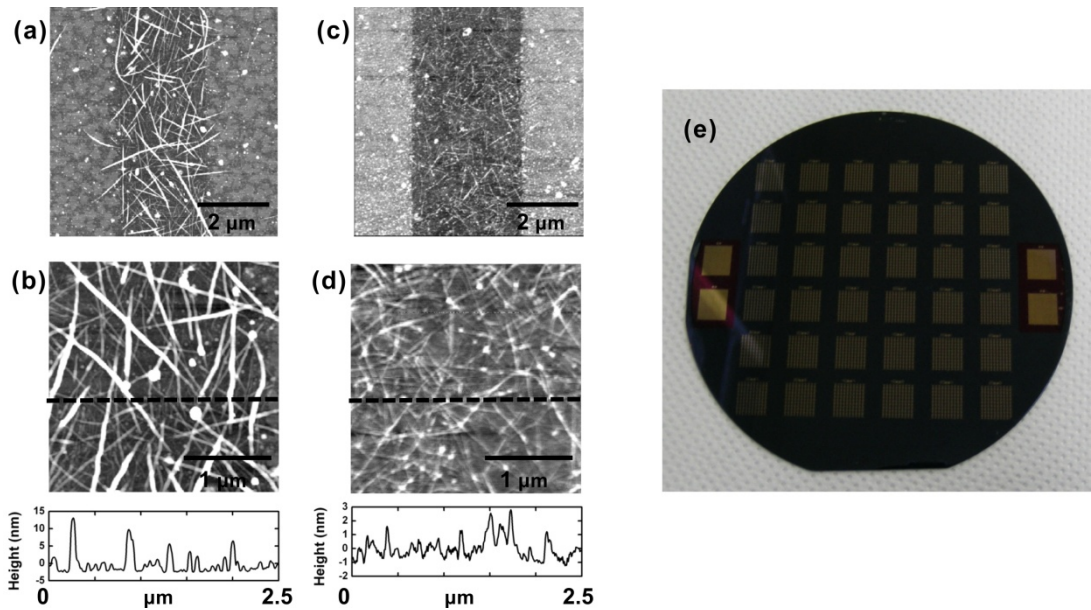
30% 만이 2 nm이하이고 최대 10 nm이상의 bundle도 존재한다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 앞선 filtration과정을 거친 CNT는 계면활성제가 제거되면서 다시금 용액 안에서 bundle을 형성한다는 것을 알 수 있으며, 이렇게 만들어진 bundle은 원심분리과정을 통해 제거될 수 있음을 알아내었다 [41].

### 2.3.2 Pristine sCNT 기반 FET Large Scale Assembly

[그림 2.3-a, b]는 원심분리되지 않은 sCNT-FET 채널의 AFM 이미지와 채널 내 형성된 CNT 네트워크 이미지이다. CNT는 OTS가 패턴 되지 않은 영역에 선택적으로 패턴 되었으며, 채널 내 네트워크를 형성한 CNT의 지름은 최대 10 nm가 넘음을 확인할 수 있다. 이는 원심분리되지 않은 sCNT를 이용하여 FET를 제작할 경우 채널 내 CNT bundle이 생김을 의미한다.

[그림 2.3-c, d]는 pristine sCNT-FET 채널의 AFM 이미지와 채널 내 형성된 CNT 네트워크 이미지이다. CNT는 OTS가 패턴 되지 않은 영역에 선택적으로 패턴 되었으며, 채널 내 네트워크를 형성한 CNT의 지름은 최대 3 nm정도이며 대부분 1~2 nm의 지름을 가지고 있다. Bundle을 이루고 있지 않은 CNT의 지름이 1.3~1.7 nm라는 점과 비교해보면 채널에 올라가있는 CNT의 대부분이 bundle을 형성하고 있지 않다는 것을 알 수 있으며, 이는 원심분리된 CNT를 이용하여 CNT-FET를 제작할 경우 채널 내 CNT bundle과 계면활성제가 제거된 CNT 네트워크를 패턴 할 수 있음을 의미한다 [38].

[그림 2.3-e]는 “surface programmed assembly method”를 이용하여 wafer scale로 제작된 CNT-FET의 사진이다. Wafer의 1 cm x 1 cm 영역에는 100개의 CNT-FET가 제작되었으며, 4 inch Si wafer 한 장에 총 3600개의 FET를 성공적으로 제작하였다. 이를 이용하여 대량생산된 pristine sCNT-FET의 전기적 특성을 측정하였다.



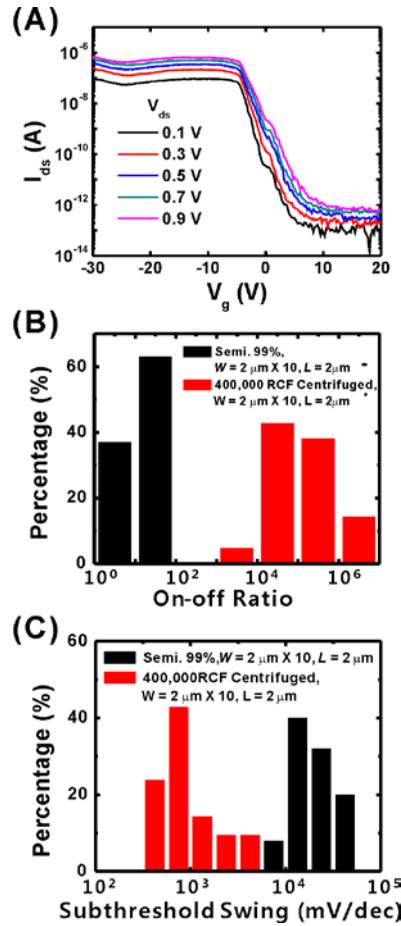
[그림 2.3] Pristine CNT용액을 이용한 CNT large scale assembly (a) 원심분리하지 않은 sCNT-FET 채널의 AFM 이미지. (b) 원심분리하지 않은 sCNT 네트워크의 AFM 이미지. (c) Pristine sCNT-FET 채널의 AFM 이미지. (d) Pristine sCNT 네트워크 (e) wafer scale로 제작된 CNT-FET의 이미지.

### 2.3.3 Pristine sCNT-FET의 전기적 특성

[그림 2.4-a]는 Pristine sCNT-FET의  $I_{ds}$ - $V_g$  특성그래프이다. 이 그래프에서 소자의 on-off ratio가  $10^6$ 에 육박함을 알 수 있으며,  $V_{ds}$ 가 0.9 V 이하에서 소자가 정상적으로 작동함을 알 수 있다. 이는 CNT 한 가닥을 이용하여 제작한 CNT-FET와 비슷한 수준의 on-off ratio이다 [43]. 기존 보고된 논문에서는 CNT 네트워크 기반 FET의 on-off ratio를 개선하기 위해 소자의 채널길이를 길게 하여 metallic path를 제거하였으나, pristine sCNT를 이용하여 소자를 제작할 경우 짧은 채널길이 (2  $\mu$ m)에서도 우수한 on-off ratio를 가진 소자를 제작할 수 있음을 알 수 있다 [33, 44].

[그림 2.4-b]는 pristine sCNT-FET와 원심분리되지 않은 sCNT-FET의 on-off ratio 분포그래프이다. 그래프에서 검은색 분포도는 원심분리되지 않은 sCNT-FET의 on-off ratio 분포도이며, 모든 소자의 on-off ratio가  $10^2$  이하임을 알 수 있다. 그래프에서 빨간색 분포도는 pristine sCNT-FET의 on-off ratio 분포도이다. 측정결과 on-off ratio가  $10^3$  이하인 소자는 측정되지 않았으며 최대 on-off ratio가  $10^6$ 을 넘어가는 것으로 측정되었다. 이를 통해 sCNT를 이용하여 FET를 제작한다 하더라도 채널 내 CNT bundle을 제거하지 않을 경우 CNT bundle이 metallic path로 작용하여 소자의 on-off ratio를 낮춘다는 것을 확인하였으며, 원심분리를 통해 CNT bundle을 제거할 경우 metallic path가 제거되어 짧은 채널길이( $L = 2 \mu$ m)에서도 모든 소자가 높은 on-off ratio 분포를 가짐을 알 수 있다.

[그림 2.4-c]는 pristine sCNT-FET와 원심분리되지 않은 sCNT-FET의 subthreshold swing 분포그래프이다. 그래프에서 검은색 분포도는 원심분리되지 않은 sCNT-FET의 subthreshold swing 분포도이며, 대부분의 소자가  $10^4$  mV/dec 정도의 값을 가짐을 알 수 있다. 그래프에서 빨간색 분포도는 pristine sCNT-FET의 subthreshold swing 분포도이며, 대부분  $10^3$  mV/dec 정도의 값을 가짐을 알 수 있으며, 최하 값은 450 mV/dec로 측정되었다. 이를 통해 pristine sCNT-FET의 경우 기존 sCNT-FET소자에 비해 subthreshold swing 이 10배정도 감소하여 개선됨을 알 수 있다.



[그림 2.4] Pristine sCNT-FET의 전기적 특성 (a) Pristine sCNT-FET의  $I_{ds}$ - $V_g$  특성. (b) Pristine sCNT-FET와 원심분리되지 않은 sCNT-FET 소자의 on-off ratio 분포도. (c) Pristine sCNT-FET와 원심분리되지 않은 sCNT-FET 소자의 subthreshold swing 분포도.

## Chapter 3.

### 결론

이 논문에서 우리는 원심분리를 이용하여 계면활성제 없이 sCNT 용액 안에 존재하는 sCNT bundle을 제거하였으며, 이를 XPS와 AFM으로 확인하였다. 실험결과 XPS 데이터에서는 계면활성제 성분이 검출되지 않았다. 또한 AFM 이미지에서 원심분리된 CNT bundle의 최대크기는 약 3 nm이며 대부분의 sCNT가 bundle을 형성하지 않고 있음을 확인하였다.

또한, SPA method를 이용하여 bundle이 제거된 pristine sCNT-FET를 wafer scale로 제작 하여 그 특성을 측정하였다. 그 결과 채널의 길이가 2  $\mu\text{m}$  로 짧은 경우에도 on-off ratio가 최대  $10^6$ 을 넘으며, 대부분의 소자의 on-off ratio가  $10^4 \sim 10^6$  사이에 존재한다는 것을 확인하였다. 이는 채널 내 CNT bundle이 제거되지 않은 기존 소자의 on-off ratio( $<10^2$ )와 비교해  $10^3 \sim 10^5$ 배 개선된 성능이다. 또한 제작된 소자의 subthreshold swing을 측정하였다. 그 결과 subthreshold swing이 1,000 mV/dec 정도의 값을 가져 기존 소자에 비해 10배 가량 성능이 향상됨을 확인하였다. 이 연구결과는 CNT를 기반으로 하는 다양한 소자 및 센서제작기술에 응용 가능할 것으로 보인다.

## Chapter 4.

### Reference

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [2] L. X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhadow, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu and Y. T. Zhu., *Nature Materials* **3**, 673 (2004).
- [3] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, (2006).
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (2005).
- [5] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **61**, 2981 (2000).
- [6] W. Schottky, *Phys. Z.* **41**, 570 (1940).
- [7] N. F. Mott, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **34**, 568 (1938)
- [8] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom and H. Dai., *Nature*, **424**, 654, (2003).
- [9] X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles and J. L. Goldman., *Nature*, **425**, 274, (2003).
- [10] Pan, Z.W., Dai, Z.R., and Wang, Z.L., *Science* **291**, 1947, (2001).
- [11] S. Myung, M. Lee, G. T. Kim, J. S. Ha and S. Hong., *Adv. Mater.*, **17**, 2361, (2005).
- [12] S. G. Rao, L. Huang, W. Setyawan and S. Hong et al., *Nature* **425**, 36 (2003).
- [13] E. S. Snow, J. P Novak, P. M. Campbell and D. Park., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2145 (2003)
- [14] E. Bekyarova, M. E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao and R. C. Haddon., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5990 (2005).
- [15] C. Kocabas, M. A. Meitl, A. Gaur, M. Shim and J. A. Rogers., *Nano Lett.*, **4**,



2421 (2004).

- [16] A. Behnam and A. Ural., *Phys. Rev. B*, **75**, 125432 (2007).
- [17] F. Du, J. E. Fischer and K. I. Winey., *Phys. Rev. B*, **72**, 121404 (2005).
- [18] S. Kumar, J. Y. Murthy and M. A. Alam., *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 066802 (2005).
- [19] L. Hu, D. S. Hecht and G. Gruner., *Nano Lett.*, **4**, 2513 (2004).
- [20] C. Kocabas, N. Pimparkar, O. Yesilyurt, S. J. Kang, M. A. Alam and J. A. Rogers., *Nano Lett.*, **7**, 1195 (2007).
- [21] H. E. Unalan, G. Fanchini, A. Kanwal, A. D. Pasquier and M. Chhowalla., *Nano Lett.*, **6** 677 (2006).
- [22] A. Behnam, L. Noriega, Y. Choi, Z. Wu, A. G. Rinzler and A. Ural., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 093107 (2006).
- [23] E. S. Snow, P. M. Campbell, M. G. Ancona and J. P. Novak., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 033105 (2005).
- [24] E. Artukovic, M. Kaempgen, D. S. Hecht, S. Roth and G. Gruner., *Nano Lett.*, **5**, 757 (2005).
- [25] D. Zhang, K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Thompson and C. Zhou., *Nano Lett.*, **6**, 1880 (2006).
- [26] F. N. Ishikawa, H. K. Chang, K. Ryu, P. C. Chen, A. Badmaev, L. G. de Arco, G. Shen and C. Zhou., *ACS Nano*, **3**, 73 (2009).
- [27] Q. Cao and J. A. Rogers., *Adv. Mater.*, **21**, 29 (2009).
- [28] Q. Cao, H. S. Kim, N. Pimparkar, J. P. Kulkarni, C. Wang, M. Shim, K. Roy, M. A. Alam and J. A. Rogers., *Nature*, **454**, 495 (2008).
- [29] S. Shekhar, P. Stokes and S. I. Khondaker., *ACS Nano*, **5**, 1739 (2011).
- [30] B. K. Sarker, S. Shekhar and S. I. Khondaker., *ACS Nano*, **5**, 6297 (2011).
- [31] N. Rouhi, D. Jain, K. Zand and P. J. Burke., *Adv. Mater.*, **23**, 94 (2011).
- [32] A. A. Green and M. C. Hersam., *Adv. Mater.*, **23**, 2185 (2011).
- [33] B. Chandra, H. Park, A. Maarouf, G. J. Martyna, and G. S. Tulevski., *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 072110 (2011).

- [34] C. Wang, J. Chien, K. Takei, T. Takahashi, J. Nah, A. M. Niknejad, and A. Javey., *Nano Lett.*, **12**, 1527 (2012).
- [35] L. S. Liyanage, H. Lee, N. Patil, S. Park, S. Mitra, Z. Bao, and H. P. Wong., *ACS Nano*, **6**, 451 (2012).
- [36] D. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, and Yutaka Ohno., *Nat. Nanotech.* **6**, 156 (2011).
- [37] R. V. Seidel, A. P. Graham, J. Kretz, B. Rajasekharan, G. S. Duesberg, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl, and W. Hoenlein., *Nano Lett.*, **5**, 147 (2005).
- [38] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam., *Nat. Nanotech.* **1** 60 (2006)
- [39] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler., *Science* **305**, 1273 (2004).
- [40] J. Wang. et al., *J. Alloys Compounds* **485**, 456 (2009).
- [41] H. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, and Y. H. Lee., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7758 (2007).
- [42] M. Lee, J. Im, B. Y. Lee, S. Myung, J. Kang, L. Huang, Y. K. Kwon, and S. Hong., *Nat. Nanotech.* **1**, 66 (2006).
- [43] Z. Chen, Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y. Lin and P. Avouris., *Nano Lett.*, **5**, 1497 (2005).
- [44] C. W. Lee, C. H. Weng, L. Wei, Y. Chen, M. B. Chan-Park, C. H. Tsai, K. C. Leou, C. H. Patrick Poa, J. Wang and L. J. Li, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12089 (2008).
- [45] M. Lee, M. Noah, J. Park, M. Seong, Y. Kwon and S. Hong., *Small*, **5**, 1642-1648 (2009).
- [46] N. Rouhi, D. Jain and P. J. Burke., *ACS Nano*, **5**, 8471 (2011).